

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3832635 A1

⑳ Aktenzeichen: P 38 32 635.3  
㉔ Anmeldetag: 26. 9. 88  
㉕ Offenlegungstag: 29. 3. 90

㉖ Int. Cl. 5:  
B01J 21/18

B 01 J 23/22  
B 01 J 21/20  
B 01 J 23/92  
B 01 J 20/20  
B 01 D 53/36  
// B01F 17/12

DE 3832635 A1

㉗ Anmelder:  
Frühbuss, Heinrich, Dr.rer.nat., 8032 Gräfelfing, DE

㉘ Erfinder:  
gleich Anmelder

㉙ Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffhaltigen Katalysatoren mit adsorptiven Eigenschaften

Verfahren zur Herstellung von kohlenstoffhaltigen Katalysatoren mit adsorptiven Eigenschaften.  
Bei einem Verfahren zur Herstellung von kohlenstoffhaltigen Katalysatoren mit adsorptiven Eigenschaften werden Rückstände aus der Aufarbeitung von Erdöl und Steinkohle auf pulver- bis feinkörniges Material aufbereitet und als Gemisch mit einem Bindemittel wie Pech und dgl. innig vermischt und nach Verarbeitung zu grünen Formlingen auf 450 bis 1000° C erhitzt.

DE 3832635 A1

DE 38 32 635 A1

1

## Beschreibung

Vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Herstellung eines Katalysators durch Aufmahlen von Rückständen aus der Aufarbeitung von Erdölen auf pulverbis feinkörniges Material, Vermischen derselben mit Pechen, Bitumina, Teeren oder Terrölen, gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser, Formen des Gemisches und Erhitzen der grünen Formlinge auf 400 bis 800°C (Vergl. DE-OS 33 42 508).

Es ist aus der US-PS 15 30 392 zur Herstellung von adsorbierend wirkenden Katalysatoren bekannt, Kohlenstoff in Form von Holzkohle mit Metallen, deren Verbindungen, insbesondere Oxiden oder Mineralien und einem Binder zu vermischen und nach Formen durch Erhitzen auf hohe Temperaturen zu aktivieren. Aus der DE-PS 19 42 519 ist bekannt, zur Entfernung von  $\text{SO}_x$  aus Abgasen mit Vanadinoxiden beladene Aktivkohle als Adsorptionsmittel für das  $\text{SO}_x$  zu verwenden. Die Beladung erfolgt durch Eintauchen der Aktivkohle in Ammoniumvanadat- oder Vanadinsulfatlösungen, Eindampfen der Mischung zur Trockne und Erhitzen des getrockneten Materials auf 250 bis 700°C. Mit der anschließenden Desorption der zunächst adsorbierten Schwefeloxide bei 230 bis 450°C werden auch die dotierten Vanadinoxide teilweise desorbiert, so daß Aktivitätsverluste an der Aktivkohle auftreten.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Katalysators auf Kohlenstoff-Basis, der insbesondere die Reduktion von  $\text{NO}_x$  zu  $\text{N}_2$  in Gegenwart von  $\text{NH}_3$  oder  $\text{H}_2$  begünstigt und gleichzeitig ein gutes Adsorptionsvermögen für  $\text{SO}_x$  besitzt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren gemäß dem kennzeichnenden Merkmal des Anspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Gestaltungen dieses Verfahrens sind durch die Unteransprüche gekennzeichnet. Die Verarbeitung von Koks-Kohle-Gemischen hat den Vorteil, das die so erzeugten Katalysatoren eine ausgezeichnete Wirksamkeit für die Reduktion von  $\text{NO}_x$  zu  $\text{N}_2$  in Gegenwart eines  $\text{H}_2$  Donators, wie  $\text{NH}_3$  oder  $\text{H}_2$  und daß diese Katalysatoren darüber hinaus ein Adsorptionsvermögen für  $\text{SO}_x$  besitzen, das im allgemeinen über 10 g  $\text{SO}_x$  pro Kilo Katalysator liegt. Im übrigen besitzen die erfindungsgemäßen Katalysatoren je nach Zusammensetzung des Ausgangsgemisches eine höhere Abriebfestigkeit als ähnliche ausschließlich aus Steinkohle erzeugten Produkte.

Es ist im Hinblick auf die oft unterschiedliche Härte von Petrokoks und Steinkohlen zweckmäßig, die Komponente getrennt aufzumahlen und erst dann, gegebenenfalls mit den übrigen Mischungskomponenten, mahlend und/oder knetend zu vermischen. Bei Komponenten ähnlicher oder gleicher Härte erübrigt sich eine separate Aufmahlung.

Der Anteil an Steinkohle in der Koks-Kohle-Mischung soll 20 Gew.-%, vorzugsweise 30 Gew.-% betragen, so daß der Rest zu 80 Gew.-%, vorzugsweise 70 Gew.-% aus Petrolkoks besteht.

Eine Verbesserung des Adsorptionsvermögens der Katalysatoren kann durch Oxidation des Petrolkokes und/oder der Steinkohle erzielt werden, z. B. durch Erhitzen der Ausgangsstoffe im Wirbelbett unter Hindurchleiten von Luft bei 150 bis 200°C, jedenfalls unterhalb des Zündpunktes dieser Stoffe, wodurch ihr  $\text{O}_2$ -Gehalt bis auf etwa 25 Gew.-% erhöht wird.

Bevorzugt geeignet sind vor allem Petrolkokse mit 5 bis 20 Gew.-% an flüchtigen Bestandteilen und mit einem möglichst hohen  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Gehalt, z. B. 2000 ppm.

2

Durch das Einarbeiten von vanadinhaltigen Materialien kann indessen eine merkliche Steigerung der Aktivität des Katalysators erreicht werden.

Vorzugsweise werden möglichst große Mengen eines solchen Materials der grünen Mischung zugesetzt. 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Koks-Kohle-Mischung lassen sich ohne Nachteil für die Abriebfestigkeit des Katalysators einarbeiten.

Um das Vermischen der Komponenten und insbesondere die Einarbeitung des vanadinhaltigen Materials zu begünstigen und zu erleichtern empfiehlt sich die Zugabe von Tensiden z. B. in Mengen bis zu etwa 1 Gew.-%, bezogen auf die Koks-Kohle-Mischung. Besonders in Frage kommen die Natriumalkylbenzolsulfonate und die Petrolsulfonate.

Das Erhitzen der grünen Formlinge erfolgt unter Luftabschluß oder in schwach  $\text{O}_2$ -haltiger Atmosphäre. Eine gleichzeitige Einwirkung von Wasserdampf beschleunigt das Austreiben der flüchtigen Bestandteile aus den Formlingen.

Man kann überdies während oder gegen Ende der Erhitzung bei 600 bis 1000°C Benzol oder ähnliche Kohlenstoffabgebende Stoffe, wie z. B. Toluol, Isopropanol oder CO auf die Formlinge zur Einwirkung bringen, wodurch ein selektives Adsorptionsvermögen der Formlinge für  $\text{N}_2$  erzielt wird.

Die Reaktivierung des Katalysators kann in gleicher Weise und in gleichartigen Vorrichtungen vorgenommen werden, wie das verfahrensgemäße Erhitzen der grünen Formlinge auf 450 bis 1000°C. Geeignet sind hierfür insbesondere Drehrohröfen, die während des Erhitzens mit Spülgasen, z. B. Wasserdampf oder gereinigten Rauchgasen durchströmt werden. Auch Etagenöfen und Wirbelbettöfen kommen für diese Verfahrensschritte in Betracht. Zur Schaffung einer  $\text{O}_2$ -Atmosphäre wird dem jeweiligen Spülgas soviel Luft zugemischt, daß eine  $\text{O}_2$ -Atmosphäre mit etwa 4 bis 8 Vol.-%  $\text{O}_2$  gebildet wird. Für das Verfahren haben sich vor allem Pech und Bitumina mit einem Erweichungspunkt von 40 bis 70°C nach Krämer-Sarnow bewährt. Auch gewisse Gemische aus Hartpech und Terröl mit ähnlichen Erweichungsverhalten kommen als Bindemittel in Betracht.

Die erfindungsgemäß hergestellte Katalysatoren haben überraschenderweise den Vorteil, daß ihre Wirksamkeit im Gegensatz zu den meisten bekannten Katalysatoren durch eine Reaktivierung durch Erhitzen auf 450 bis 1000°C nicht oder nur geringfügig nachläßt. Insbesondere bei Katalysatoren mit eingearbeiteten vanadinhaltigen Materialien ist anzunehmen, daß im Zuge der Reaktivierung, die in der Regel mit einer teilweisen Verbrennung von Kohlenstoff verbunden ist, bis dahin fest eingebundene  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Partikel soweit freigelegt werden, daß sie katalytisch wirksam sein können.

## Beispiel 1

100 Gew.-Teile Petrolkoks mit 10 Gew.-% an flüchtigen Bestandteilen werden auf 90% unter 40 µm aufgemahlen, desgleichen 100 Gew.-Teile Steinkohle mit 21,5 Gew.-% flüchtigen Bestandteilen und 4 Gew.-% Asche (Unverbrennliches). Diese 200 Teile werden mit 70 Gew.-Teile Pech mit einem Erweichungspunkt von 65°C nach Krämer-Sarnow und 5 Gew.-Teilen Wasser sowie 1 Gew.-Teil Natriumtoluolsulfat innig verknetet und vermischt. Diese Mischung wird über eine Strangpresse zu Formlingen mit einem Durchmesser von etwa 4 mm verarbeitet. Die grünen Formlinge werden all-

mählich in einem Drehrohrofen unter Luftabschluß auf 900°C erhitzt und nach Überstehen lassen während 20 Minuten wieder abgekühlt.

Zur Bestimmung der Wirksamkeit dieses Katalysators wird ein Gas mit 0,5 Vol.-% SO<sub>2</sub>, 19,5 Vol.-% CO<sub>2</sub> und 80 Vol.-% N<sub>2</sub> durch eine 50 cm hohe Säule aus zu testendem Katalysator bei 150°C von unten nach oben durchgeleitet.

Die Durchströmung erfolgte mit einer Raumströmungsgeschwindigkeit (Raumteile des Gases pro Raumteil Katalysator pro Stunde) von etwa 3000 Std.<sup>-1</sup>. Sobald hinter der Katalysator-Säule im austretenden Gas ein Durchbruch von SO<sub>2</sub> festgestellt wurde, erfolgte das Auslüften der unteren Hälfte der Säule mittels N<sub>2</sub> und die Bestimmung der Menge an ausgelüftetem SO<sub>2</sub>. Die daraus resultierende Wirksamkeit des Katalysators ergab ein Adsorptionsvermögen für SO<sub>2</sub> von 35 g pro Kg Katalysator.

In einem zweiten Test wird durch die frisch gefüllte Säule ein im wesentlichen aus CO<sub>2</sub> bestehendes Gas von 180°C, dem 0,5 Vol.-% NH<sub>3</sub> zugemischt worden waren, hindurchgeleitet. Das Gas enthielt vor dem Einleiten 0,05 Vol.-% NO<sub>x</sub>, hinter der Säule war NO<sub>x</sub> erst nach 1,5 Stunden meßbar.

Nach Reaktivierung dieses Katalysators nach seinem Verbrauch durch Erhitzen auf 800°C unter Einwirkung von Wasserdampf und in Gegenwart von 4 Vol.-% O<sub>2</sub> in der Ofenatmosphäre betrug das Adsorptionsvermögen für SO<sub>2</sub> noch 30 g SO<sub>2</sub> pro Kg Katalysator, das Reduktionsvermögen für NO<sub>x</sub> war auf 1,3 Stunden abgesunken.

#### Beispiel 2

Gemäß Beispiel 1 wurden 50 Gew.-Teile Petrolkoks in Mischung von 150 Gew.-Teilen Steinkohle verarbeitet. Das Adsorptionsvermögen des aus dieser Mischung erzeugten Katalysators betrug 40 g SO<sub>2</sub>/Kg Katalysator, das Reduktionsvermögen für NO<sub>x</sub> lag bei 1,8 Stunden.

#### Beispiel 3

Eine Mischung gemäß Beispiel 2 mit einer durchschnittlichen Korngröße von 30 µm wurde bei 180°C in einem Wirbelbett mit Luft behandelt und anschließend gemäß Beispiel 1 geformt und erhitzt. Das Adsorptionsvermögen dieses Katalysators lag für SO<sub>2</sub> bei 35 g pro Kg, das Reduktionsvermögen für NO<sub>x</sub> betrug 2,1 Stunden.

#### Beispiel 4

Eine oxidierte Mischung gemäß Beispiel 3 wurde noch während des Mischens und Knetens mit 3 Gew.-Teilen Heizölschlacke mit 18,5 Gew.-% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> versetzt. Dieses Gemisch wurde mittels einer Strangpresse zu Formlingen von 3 mm Durchmesser verarbeitet und im Drehofen unter einer O<sub>2</sub>-Atmosphäre von 3 Vol.-% allmählich auf 850°C erhitzt. Nach Überstehen während 20 Minuten wurden die Formlinge abgekühlt.

Das Adsorptionsvermögen dieses Katalysators betrug 40 g SO<sub>2</sub> pro Kg Katalysator, das Reduktionsvermögen für NO<sub>x</sub> lag bei 2,2 Stunden.

#### Beispiel 5

Gemäß Beispiel 3 auf 850°C erhitzte Formlinge wur-

den lediglich auf 750°C abgekühlt und sodann etwa 15 Minuten lang von Benzoldämpfen durchströmt. Die alsdann wieder vollständig abgekühlten Formlinge zeigten ein selektives Adsorptionsvermögen für N<sub>2</sub>.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von kohlenstoffhaltigen Katalysatoren mit adsorptiven Eigenschaften, insbesondere für die Reduktion von NO<sub>x</sub> und N<sub>2</sub> und die Adsorption von SO<sub>x</sub>, dadurch gekennzeichnet, daß pulver- bis feinkörniges Material aus der Aufbereitung von Erdöl — im folgenden Petrolkoks genannt — im Gemisch mit pulver- bis feinkörnigen Steinkohlen mit 18 bis 40 Gew.-% Flüchtigen Bestandteilen mit als Bindemittel wirkenden Pechen, Bitumina, Teeren und/oder Teerölen, gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser, geformt und die grünen Formlinge auf 450 bis 1000°C erhitzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Koks-Kohle-Gemisch zu 20 bis 80 Gew.-% aus Petrolkoks und zu 80 bis 20 Gew.-% aus Steinkohle besteht.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch zu 30 bis 70 Gew.-% aus Petrolkoks und zu 70 bis 30 Gew.-% aus Steinkohle besteht.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Petrolkoks und/oder die Steinkohle vor dem Vermischen mit dem Bindemittel durch eine Behandlung mit O<sub>2</sub>-haltigen Gasen, vorzugsweise Luft bis zu einer Sauerstoffaufnahme von etwa 25 Gew.-% oxidiert werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß dem Koks-Kohle-Gemisch 15 bis 45 Gew.-% an Bindemittel zugemischt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in das Koks-Kohle-Gemisch 2 bis 20 Gew.-% eines Vanadin-haltigen Materials eingearbeitet werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß dem Koks-Kohle-Gemisch bis zu 2 Gew.-% eines Tensides, insbesondere Alkylbenzolsulfonate oder Petrolsulfonate zugemischt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1—7, dadurch gekennzeichnet, daß die Formlinge während oder nach dem Erhitzen mit gasförmigen oder flüssigen Kohlenstoff-abgebenden Stoffen behandelt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren durch Erhitzen in schwach O<sub>2</sub>-haltiger Atmosphäre auf 450 bis 1000°C, gegebenenfalls unter Einwirkung von Wasserdampf, reaktiviert werden.